

536, 696  
10/536696

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
17 juin 2004 (17.06.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/051360 A2**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : G02F 1/35

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2003/050882

(22) Date de dépôt international :  
24 novembre 2003 (24.11.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02 15075 29 novembre 2002 (29.11.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US)  
: THALES [FR/FR]; 45, rue de Villiers, F-92200  
Neuilly-Sur-Seine (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GRISARD,

Arnaud [FR/FR]; Thales Intellectual Property, 31-33, avenue Aristide Briand, F-94117 Arcueil (FR). LALLIER, Eric [FR/FR]; Thales Intellectual Property, 31-33, avenue Aristide Briand, F-94117 Arcueil (FR).

(74) Mandataires : ESSELIN, Sophie etc.; Thales Intellectual Property, 31-33, avenue Aristide Briand, F-94117 Arcueil Cedex (FR).

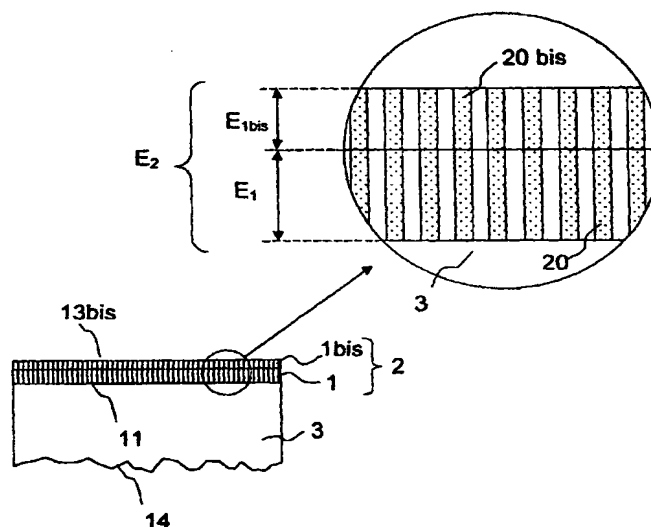
(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD OF PRODUCING THICK NON-LINEAR OPTICAL GRATINGS

(54) Titre : PROCEDE DE REALISATION DE RESEAUX OPTIQUES NON LINEAIRES EPAIS



(57) Abstract: The invention relates to non-linear optical gratings with a large thickness, which are used in the fields of power lasers or high-throughput telecommunications. The production of thick gratings poses significant technological problems. The inventive method can be used to obtain a good-quality nonlinear optical grating over a large thickness or to produce waveguides without significant attenuations. The method is particularly suitable for gratings based on semiconductor materials such as GaAs, which offer enormous technical advantages. The crux of the invention is to prepare the surface of a first grating with a small thickness, such that at least one nonlinear material can be deposited thereon by means of epitaxy, the deposited layer preserving the structural properties of the first grating. In this way, the initial deposit combined with the successive layers form the final thick grating.

[Suite sur la page suivante]

WO 2004/051360 A2



européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

**Publiée :**

- *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

---

**(57) Abrégé :** Le domaine de l'invention est celui des réseaux optiques non linéaires d'épaisseur importante, utilisés notamment dans les domaines des lasers de puissance ou des télécommunications à haut débit. La réalisation de réseaux de grande épaisseur pose des problèmes technologiques majeurs. Le procédé proposé par l'invention permet, soit d'obtenir un réseau optique non linéaire de bonne qualité sur des épaisseurs importantes, soit de réaliser des guides d'onde sans atténuations importantes. Ce procédé s'applique tout particulièrement aux réseaux à base de matériaux semi-conducteurs comme l'AsGa qui présentent de grands avantages techniques. Le coeur de l'invention est de préparer la surface d'un premier réseau d'épaisseur faible de façon que l'on puisse déposer sur cette surface au moins une couche de matériau non linéaire par épitaxie, la couche déposée conservant les propriétés de structure du premier réseau, l'ensemble du dépôt initial et des couches successives constituant le réseau épais final.

## **PROCEDE DE REALISATION DE RESEAUX OPTIQUES NON LINEAIRES EPAIS**

Le domaine de l'invention est celui des réseaux optiques non linéaires. D'une façon générale, l'interaction de la lumière avec un matériau optiquement non linéaire en modifie les propriétés optiques. On génère ainsi une ou plusieurs ondes lumineuses dont les fréquences, les phases ou les polarisations sont différentes de celle de la lumière incidente. Les applications sont nombreuses. On citera notamment les doubleurs et les mélangeurs de fréquence optique ou les amplificateurs et oscillateurs paramétriques optiques utilisés dans les domaines des lasers de puissance ou des télécommunications à haut débit.

L'effet optique non linéaire dépend du tenseur de susceptibilité du matériau reliant la polarisation induite de l'onde générée au champ électrique de l'onde incidente. D'une façon générale, ce tenseur de forme matricielle comprend 27 composantes appelées coefficients non linéaires et notés  $d$ .

Les processus non-linéaires quadratiques ou d'ordre 2 qui sont les plus fréquemment utilisés nécessitent l'accord de phase entre l'onde incidente dite onde de pompe et la ou les ondes générées dite ondes harmoniques lors de la propagation dans le milieu non-linéaire. La dispersion des indices optiques entre l'onde de pompe et les ondes harmoniques ne permet en pratique de satisfaire cette condition que dans un nombre limité de matériaux biréfringents. Malheureusement, ces matériaux ne possèdent pas nécessairement les meilleurs coefficients non-linéaires, des plages de longueur d'onde importantes, des gammes de température d'utilisation et de focalisation des faisceaux suffisantes.

L'utilisation de réseaux optiques non linéaires composés de structures à base de cristaux optiques non linéaires permet, sous certaines conditions, de s'affranchir en partie de ces limitations. On utilise, notamment, la technique du Quasi-Accord de Phase (QAP). Celle-ci consiste à réaliser des modifications locales des propriétés non-linéaires d'un cristal non linéaire afin que le désaccord de phase entre les ondes accumulé au cours de la propagation soit périodiquement compensé (J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing and P.S. Pershan, « Interactions between light

waves in a nonlinear dielectric », Physical Review, Vol. 127, n°6, pp. 1918-1939, 1962). Dans le cas de matériaux ferroélectriques comme le niobate de lithium, on sait inverser le signe de la polarisation diélectrique de domaines de quelques microns de large, dans toute la profondeur des substrats, par application d'un champ électrique selon l'axe cristallographique Z de ce matériau. Soit  $d$  le coefficient non-linéaire mis en jeu, un faisceau se propageant perpendiculairement à l'axe cristallographique Z voit une modulation de la susceptibilité du type  $+d/-d/+d/-d/+d/\dots$ , propice au QAP. En fonction des propriétés spectrales recherchées, il peut être avantageux d'utiliser d'autres combinaisons de coefficients non-linéaires, à valeurs opposées ou différentes, à pas constant ou variable, à rapport cyclique symétrique ou non, à pas unique ou à sections successives de pas différents.

Certains semi-conducteurs facilement disponibles grâce à l'industrie de la micro-électronique, comme l'arséniure de gallium (AsGa), présentent à la fois de forts coefficients non-linéaires et de larges gammes de transparence. Toutefois, ces cristaux appartiennent à la classe cristallographique de symétrie cubique, ce qui les rend isotropes, et donc impropres au traditionnel accord de phase biréfringent. D'autre part, ils ne disposent pas des propriétés ferroélectriques utilisables pour structurer un réseau optique non-linéaire comme les cristaux de niobate de lithium.

Il est cependant possible d'utiliser l'AsGa en régime de QAP en fabriquant des structures à orientation cristalline périodiquement inversée. Par exemple, on peut réaliser des empilements monolithiques de lames d'AsGa assemblées tête-bêche puis les soumettre à une cuisson sous pression (E. Lallier, M. Brevignon and J. Lehoux, « Efficient second-harmonic generation of a CO<sub>2</sub> laser with a quasi-phase-matched GaAs crystal », Optics Letters, Vol. 23, n°19, pp. 1511-1513, 1998). Cependant, il est impossible de manipuler en pratique un grand nombre de lames d'épaisseur faible, ce qui limite l'intérêt de tels empilements.

Les méthodes de dépôts par épitaxie permettent de fabriquer des structures d'AsGa à orientation cristalline périodiquement inversée avec moins de contraintes que la technique précédente concernant les périodes et la longueur des réseaux.

Pour des applications d'optique guidée, la croissance épitaxiale de couches guidantes est possible à partir d'un substrat-germe comportant un réseau de bandes d'AsGa de faible épaisseur d'orientation inversée (J.B. Yoo, R. Bhat, C. Caneau and M.A. Koza, « Quasi-phase-matched second-harmonic generation in AlGaAs waveguides with periodic domain inversion achieved by wafer-bonding », Applied Physics Letters, Vol. 66, n°25, pp. 3410-3412, 1995).

Pour des applications mettant en jeu des puissances optiques importantes, il est nécessaire de disposer de réseaux optiques non-linéaires massifs de plusieurs centaines de microns d'épaisseur. Les dépôts par épitaxie de type « Organo-Metallic Chemical Vapour Deposition », ou OMCVD, et « Molecular Beam Epitaxy », ou MBE, ne sont pas adaptés. La technique de dépôt à partir d'un substrat-germe, sélective en orientation cristalline, dite « Hydride Vapour Phase Epitaxy » ou HVPE, peut néanmoins conduire à des réseaux optiques non-linéaires épais à partir de structures à base d'AsGa (L. Becouam, B. Gerard, M. Brevignon, J. Lehoux, Y. Gourdel and E. Lallier, « Second-harmonic generation of CO2 laser using thick quasi-phase-matched GaAs layer grown by hydride vapour phase epitaxy », Electronics Letters, Vol. 34, n°25, pp. 2409-2410, 1998 — L.A. Eyres, P.J. Turreau, T.J. Pinguet, C.B. Ebert, J.S. Harris, M.M. Fejer, L. Becouam, B. Gerard and E. Lallier, « All-epitaxial fabrication of thick, orientation-patterned GaAs films for nonlinear optical frequency conversion », Applied Physics Letters, Vol. 79, n°7, pp. 904-907, 2001).

Ces techniques présentent des inconvénients majeurs. Bien que les vitesses de croissance par HVPE sur les deux orientations présentes à la surface du substrat-germe soient très proches, un écart résiduel demeure et conduit à une surface au relief marqué, ce point étant identifié comme la cause d'importantes pertes à la propagation.

Des défauts de croissance fixent également une limite à la qualité des cristaux obtenus : plus la période des réseaux optiques non-linéaires est petite, plus il devient difficile d'obtenir ces derniers de façon fidèle au substrat-germe sur une grande épaisseur.

Le procédé proposé par l'invention permet soit d'obtenir un réseau optique non linéaire de bonne qualité sur des épaisseurs importantes, soit de

réaliser des guides d'onde comportant un réseau optique non linéaire sans atténuations importantes. Ce procédé s'applique tout particulièrement aux réseaux à base de matériaux semi-conducteurs comme l'AsGa qui présentent de grands avantages techniques tant du point de vue de leurs propriétés physiques que de leur mise en œuvre technologique.

Plus précisément, l'invention a pour objet un procédé de réalisation d'un réseau optique non linéaire épais à partir d'un réseau optique non linéaire épais initial, l'épaisseur du réseau optique non linéaire étant supérieure à l'épaisseur du réseau optique non linéaire initial, ledit réseau initial comportant au moins une pluralité de couches planes et parallèles entre elles, lesdites couches ayant au moins deux coefficients non linéaires différents en valeurs algébriques, ledit réseau initial comprenant une première face et une seconde face sensiblement parallèles entre elles et sensiblement perpendiculaires au plan moyen des couches, ladite seconde face étant libre, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes de réalisation suivantes :

- Une première étape de détermination de l'épaisseur de la partie supérieure du réseau initial située sous la seconde face comportant des imperfections de structure ;
- Une seconde étape de polissage de la seconde face dudit réseau initial permettant d'éliminer la partie supérieure comportant lesdites imperfections et d'obtenir une troisième face polie et plane, ladite face sensiblement perpendiculaire au plan moyen des couches ;
- Une troisième étape de nettoyage et de contrôle de ladite troisième face ;
- Au moins, une quatrième étape de dépôt par épitaxie d'au moins une couche déposée de matériau sur ladite troisième face, la croissance épitaxiale reproduisant dans ladite couche déposée une structure semblable à celle du réseau initial, l'ensemble du réseau initial et de ladite couche déposée constituant le réseau optique non linéaire.

L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre donnée à titre non limitatif et grâce aux figures annexées parmi lesquelles :

## 5

- les figures 1 à 4 représentent les différentes étapes du procédé de réalisation selon l'invention. Elles comportent une vue générale en coupe du réseau et une vue cerclée partielle agrandie montrant la structure du réseau ;

5 - les figures 5a et 5b représentent les différentes étapes de réalisation du premier réseau optique dans le cas où celui-ci est réalisé à partir d'un ensemble monolithique de lames cristallines ;

- les figures 6a à 6c représentent les différentes étapes d'un procédé de préparation du réseau permettant de faciliter l'opération de  
10 polissage du réseau optique initial.

La figure 1 représente une vue en coupe et une vue agrandie du réseau optique non linéaire initial 1. Ce réseau 1 comporte une pluralité de couches 20 dont les coefficients linéaires varient d'une couche à la couche  
15 suivante. Ce réseau comporte une première face 11 et une seconde face 12 sensiblement parallèles. Il existe différents procédés de réalisation dudit réseau initial.

Dans un premier mode de réalisation tel que représenté sur la figure 1, le matériau non linéaire est déposé sur un substrat germe 3. Celui-ci  
20 comprend un matériau cristallin ayant une première orientation cristalline, la face supérieure 11 du substrat germe comportant une structure de faible épaisseur, ladite structure étant constituée d'un réseau dit précurseur de bandes parallèles du même matériau cristallin et d'orientation cristalline inverse de celle du matériau cristallin du substrat germe 3. Le dépôt est  
25 effectué, par exemple, par la méthode de croissance épitaxiale HVPE (Hydride Vapour Phase Epitaxy) sur la face supérieure 11 du substrat germe. Dans ce cas, le dépôt, sélectif en termes d'orientation cristalline, est effectué sur une épaisseur totale  $E_0$ . Cette épaisseur comporte d'une part des imperfections de la surface 12 sur une première épaisseur  $E_{01}$  et d'autre part  
30 des imperfections de structure sur une seconde épaisseur  $E_{02}$  dues, par exemple, aux variations de vitesse de croissance des différentes couches lors du dépôt ou aux défauts initiaux du substrat germe. L'épaisseur utile  $E_1$  vaut donc :

$$E_1 = E_0 - E_{01} - E_{02}$$

## 6

Dans un second mode de réalisation, le procédé de réalisation du réseau optique initial comporte les étapes suivantes :

- Une première sous-étape de réalisation d'un empilement de lames cristallines 21 à faces planes et parallèles de même matériau, de faible épaisseur à orientation cristalline périodiquement alternée ;
- Une seconde sous-étape d'assemblage desdites lames de façon à obtenir un seul ensemble monolithique constituant ledit réseau optique initial 1, ledit réseau comportant une première face 11 et une seconde face 12 sensiblement perpendiculaires au plan moyen des lames cristallines tel que représenté sur la figure 5a.

Là encore, il est impossible d'obtenir un empilement parfait sur toute son épaisseur et les faces de l'empilement présentent, par conséquent, également des imperfections de surface et de structure.

- La première étape du procédé de réalisation consiste à déterminer l'épaisseur utile  $E_1$ . Les épaisseurs des différentes couches étant de l'ordre de quelques microns à quelques dizaines de microns, les moyens de détermination de l'épaisseur comprenant des imperfections sont des dispositifs de visualisation optiques. L'observation par la tranche du réseau initial permet de déterminer les épaisseurs  $E_0$ ,  $E_{01}$  et  $E_{02}$ . Une découpe éventuelle peut être réalisée dans le substrat de façon que le réseau affleure le substrat après découpe, améliorant ainsi l'observation. Une révélation chimique éventuelle peut être également réalisée afin d'améliorer le contraste.

Avant de réaliser la seconde étape du procédé de réalisation, des étapes de préparation préliminaires peuvent être effectuées afin de faciliter ladite étape.

- Dans le cas où le réseau initial a été réalisé sur un substrat germe, ces étapes préliminaires sont représentées sur les figures 6a à 6c. Elles comportent :

- Une première étape préliminaire de doucissage de la face inférieure 14 du substrat pour obtenir la face plane et polie 14 bis (figure 6a et figure 6b) ;



## 7

- Une seconde étape préliminaire de collage d'au moins ladite face inférieure 14bis sur au moins un support plan 32 (figure 6c), la mise en place du support facilitant la manipulation du réseau optique initial pour les opérations de polissage ultérieures.

5 Dans le cas où le réseau initial est un empilement monolithique de lames cristallines, les étapes préliminaires sont les suivantes :

- Une première étape préliminaire de doucissage de la première face 11 de l'empilement monolithique pour obtenir la face plane 11bis ;

- Une seconde étape préliminaire de collage d'au moins ladite

10 première face 11bis sur au moins un support plan 32 comme indiqué sur la figure 5b, la mise en place du support facilitant la manipulation de l'ensemble monolithique pour les opérations de polissage ultérieures de la seconde face. Eventuellement, des renforts latéraux 31 peuvent être disposés d'au moins un côté de l'empilement monolithique 2, lesdits renforts étant solidaires du

15 support 32.

La seconde étape du procédé de réalisation consiste, dans un premier temps, à doucir la face 12 par abrasion mécanique de façon à éliminer les perturbations de surface présentes dans les épaisseurs  $E_{01}$  et  $E_{02}$  ; puis dans un second temps de compléter cette première opération de doucissage mécanique par une seconde opération de polissage mécano-chimique et d'obtenir une qualité de surface suffisante pour réaliser un dépôt par épitaxie. On obtient alors la face plane polie 13 sensiblement perpendiculaire au plan moyen des couches du réseau 1. Cette seconde

20 opération peut s'avérer superflue dans certaines conditions de dépôts par épitaxie par la méthode HVPE.

Lorsque le premier réseau a été réalisé sur un substrat de grande taille, typiquement de diamètre supérieur à 50 millimètres (soit l'équivalent d'un diamètre de « wafer » standard de 2 inches en unité anglaise), il est possible de polir la face 12 du réseau et la face inférieure 14 du substrat simultanément dans un dispositif à double plateaux. Ces dispositifs sont notamment utilisés dans l'industrie de la microélectronique pour polir les tranches de semi-conducteurs. Il est, cependant, dans ce cas, plus difficile de contrôler l'épaisseur et la qualité du réseau obtenu. On procède alors par

30

## 8

étapes successives jusqu'à l'obtention d'un réseau poli ne contenant plus de perturbations de structures.

Pour réussir cette opération de polissage, le réseau ne doit pas être trop fragile. Lorsque le réseau initial a été réalisé sur un substrat, une  
5 épaisseur minimale de 50 microns pour le réseau seul et de 300 microns pour le substrat pour est souhaitable ; lorsque le réseau initial ne comporte pas de substrat, une épaisseur minimale de 350 microns est souhaitable.

On obtient en finale le réseau représenté sur la figure 2. La seconde face 12 est devenue la troisième face plane 13. L'épaisseur du  
10 réseau est maintenant  $E_1$ .

Dans une troisième étape du procédé, la surface 13 est nettoyée et contrôlée, par exemple par des moyens optiques, afin de vérifier que le réseau est prêt à l'emploi pour des dépôts par épitaxie dans des conditions  
15 qui préservent la structure du réseau.

Enfin, dans une quatrième étape du procédé, au moins une première couche 1bis de matériau est déposée sur ladite troisième face 13 dans des conditions préservant la structure du premier réseau, l'ensemble du  
20 premier réseau 1 et de ladite couche 1bis constituant le second réseau optique non linéaire 2 comme il est indiqué sur la figure 3. La couche 1bis ayant une épaisseur  $E_{1bis}$ , l'épaisseur finale du réseau vaut maintenant  $E_2$  avec :

$$E_2 = E_{1bis} + E_1$$

25

Il est, bien entendu possible de recommencer au moins une fois la quatrième étape comme il est indiqué sur la figure 4. Sur cette figure, une seconde couche 1ter d'épaisseur  $E_{1ter}$  est déposée sur la couche 1bis. En finale, le réseau a donc l'épaisseur totale  $E_{2bis}$  qui vaut :

30

$$E_{2bis} = E_2 + E_{1ter} = E_{1ter} + E_{1bis} + E_1$$

Cette technique peut être utilisée :

- soit pour augmenter l'épaisseur finale du réseau, chaque couche est alors composée du même matériau.

- Soit pour réaliser des fonctions particulières de type guide d'onde, les matériaux de deux couches successives ont alors des propriétés optiques différentes, comme, notamment, leur indice optique.

5

Les dépôts des couches sont réalisés par épitaxie. Parmi les procédés possibles, on citera :

10

- la méthode de croissance épitaxiale OMCVD (Organo-Metallic Chemical Vapour Deposition) et la méthode de croissance épitaxiale MBE (Molecular Beam Epitaxy) pour réaliser des couches ne dépassant pas quelques microns d'épaisseurs.
- La méthode de croissance épitaxiale HVPE (Hydride Vapour Phase Epitaxy) pour réaliser des couches plus épaisses.

15

Si le substrat de départ comporte des zones sans réseau optique non-linéaire, la qualité de la préparation de sa surface peut également permettre de fabriquer par épitaxie, par les méthodes OMCVD ou MBE, des structures co-intégrées avec des guides d'onde à réseau optique non-linéaire comme par exemple des diodes laser, des modulateurs optiques, des sections à réseau de Bragg ....

20

Il existe différents matériaux possibles permettant de réaliser les réseaux optiques non linéaires. Il est possible d'utiliser, par exemple, un cristal appartenant à la classe cristallographique cubique  $\bar{4}3m$ .

25

Le tenseur de susceptibilité est représenté ci-dessous pour cette classe cristallographique :

30

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d \end{pmatrix}$$

35

Ce cristal peut être de l'arséniure de gallium (AsGa) ou du phosphore d'indium (InP) ou du tellure de cadmium (CdTe) ou du séléniure de zinc (ZnSe) ou du tellure de zinc (ZnTe) ou du phosphore de gallium (GaP) ou de l'arséniure d'indium (InAs) ou de l'antimoniure d'indium (InSb).

Le matériau peut également être du tellure (Te) ou du sélénium (Se) ou du nitrure de gallium (GaN).

- 5 Il est également possible d'utiliser de l'arséniure de gallium et d'aluminium (GaAlAs) pour réaliser des couches d'indices différents permettant la réalisation de guides d'onde.

**REVENDECATIONS**

1. Procédé de réalisation d'un réseau optique non linéaire épais (2) à partir d'un réseau optique non linéaire épais initial (1), l'épaisseur ( $E_2$ ) du réseau optique non linéaire (2) étant supérieure à l'épaisseur ( $E_0$ ) du réseau optique non linéaire initial (1), ledit réseau initial comportant au moins une pluralité de couches (20) planes et parallèles entre elles, les dites couches ayant au moins deux coefficients non linéaires différents en valeurs algébriques, ledit réseau initial comprenant une première face (11) et une seconde face (12) sensiblement parallèles entre elles et sensiblement perpendiculaires au plan moyen des couches, ladite seconde face (12) étant libre, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes de réalisation suivantes :
- Une première étape de détermination de l'épaisseur ( $E_{01}$ ,  $E_{02}$ ) de la partie supérieure du réseau initial (1) située sous la seconde face (12) comportant des imperfections de structure ;
  - Une seconde étape de polissage de la seconde face (12) dudit réseau initial (1) permettant d'éliminer la partie supérieure comportant lesdites imperfections et d'obtenir une troisième face (13) polie et plane, ladite face sensiblement perpendiculaire au plan moyen des couches (20) ;
  - Une troisième étape de nettoyage et de contrôle de ladite troisième face (13) ;
  - Au moins, une quatrième étape de dépôt par épitaxie d'au moins une couche déposée (1bis, 1ter) de matériau sur ladite troisième face (13), la croissance épitaxiale reproduisant dans ladite couche déposée une structure semblable à celle du réseau initial, l'ensemble du réseau initial (1) et de ladite couche déposée (1bis, 1ter) constituant le réseau optique non linéaire (2).

2. Procédé de réalisation d'un réseau optique (2) selon la revendication 1, caractérisé en ce que les moyens de détermination de l'épaisseur comprenant des imperfections sont des dispositifs de visualisation optiques.

## 12

3. Procédé de réalisation d'un réseau optique (2) non linéaire selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur ( $E_1$ ) du réseau optique initial, après la seconde étape de réalisation, vaut, au moins, 50 microns. .

5

4. Procédé de réalisation d'un réseau optique (2) non linéaire selon la revendication 1, caractérisé en ce que le réseau optique (1) non linéaire initial est porté par un substrat germe (3) comportant une face inférieure (14) et une face supérieure plane (11), la face supérieure (11) du substrat germe étant confondue avec la première face (11) dudit réseau optique non linéaire initial (1).

5. Procédé de réalisation d'un réseau optique (2) non linéaire selon la revendication 4, caractérisé en ce que le substrat germe (3) comprend un matériau cristallin ayant une première orientation cristalline, la face supérieure (11) du substrat germe comportant une structure de faible épaisseur, ladite structure étant constituée d'un réseau précurseur de bandes parallèles du même matériau cristallin et d'orientation cristalline inverse de celle du substrat germe (3).

20

6. Procédé de réalisation d'un réseau optique (2) non linéaire selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'épaisseur du substrat germe (3) vaut, au moins, 300 microns.

7. Procédé de réalisation d'un réseau optique (2) selon la revendication 4, caractérisé en ce que la seconde étape de réalisation comporte les étapes préliminaires suivantes :

- Une première étape préliminaire de doucissage de la face inférieure (14) du substrat ;
- Une seconde étape préliminaire de collage d'au moins ladite face inférieure (14) sur au moins un support plan (32), la mise en place du support facilitant la manipulation du réseau optique initial (1) pour les opérations de polissage ultérieures.

8. Procédé de réalisation d'un réseau optique (2) non linéaire selon la revendication 4, caractérisé en ce que le réseau optique (1) non linéaire initial est obtenu par la méthode de croissance épitaxiale HVPE (Hydride Vapour Phase Epitaxy) sur la face supérieure du substrat germe  
5 (3).

9. Procédé de réalisation d'un réseau optique (2) selon la revendication 1, caractérisé en ce que le procédé de réalisation du réseau optique non linéaire initial (1) comporte les sous-étapes suivantes :

- 10 • Une première sous-étape de réalisation d'un empilement de lames cristallines (21) à faces planes et parallèles de même matériau, de faible épaisseur à orientation cristalline périodiquement alternée ;
- Une seconde sous-étape d'assemblage desdites lames cristallines de façon à obtenir un seul ensemble monolithique (1) constituant  
15 le réseau optique initial, ledit réseau initial comportant une première face (11) et une seconde face (12) sensiblement perpendiculaires au plan moyen des lames cristallines.

10. Procédé de réalisation d'un réseau optique selon la revendication 9, caractérisé en ce que la seconde étape de réalisation du réseau initial (2) est précédée des étapes préliminaires suivantes :

- Une première étape préliminaire de doucissage de la première face (11) de l'empilement monolithique ;
- Une seconde étape préliminaire de collage d'au moins ladite  
25 première face (11) sur au moins un support plan (32), la mise en place du support facilitant la manipulation de l'ensemble monolithique pour les opérations de polissage ultérieures de la seconde face (12).

11. Procédé de réalisation d'un réseau optique (2) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, au cours de la quatrième étape de réalisation, au moins deux couches (1bis, 1ter) de matériau d'indice optique différent sont déposées, de façon à constituer un guide d'onde optique.

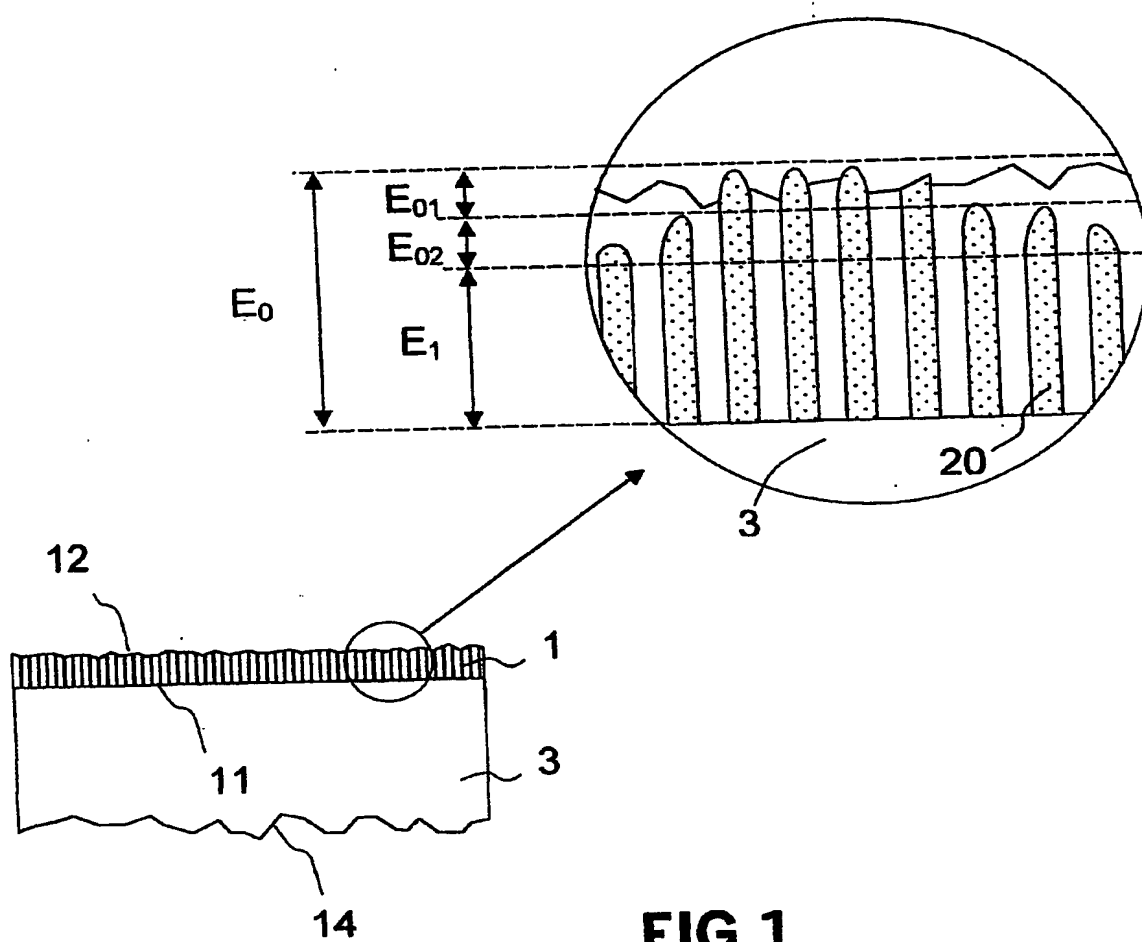
30

12. Procédé de réalisation d'un réseau optique (2) non linéaire selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que, au cours de la quatrième étape de réalisation, au moins une des couches (1bis, 1ter) est obtenue par la méthode de croissance épitaxiale OMCVD (Organo-Metallic Chemical Vapour Deposition) ou MBE (Molecular Beam Epitaxy).

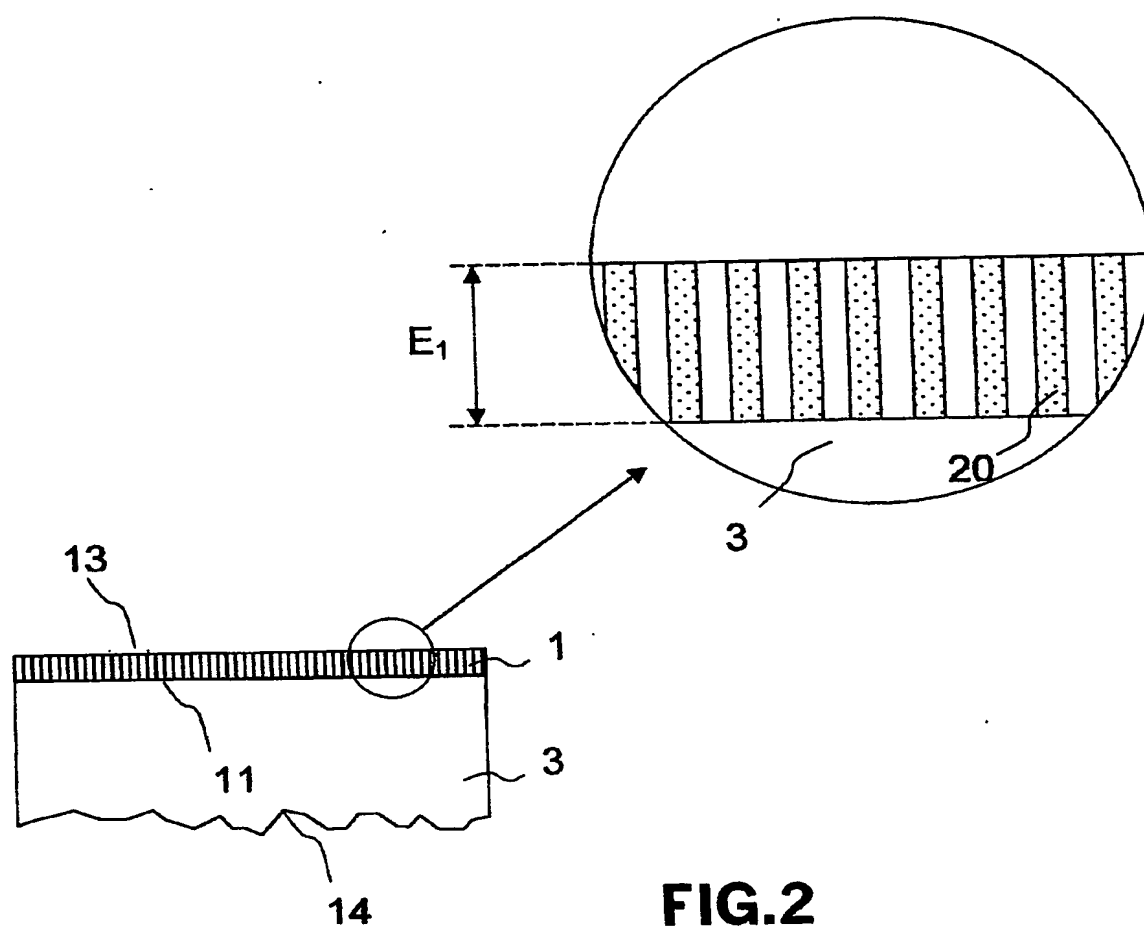
13. Composant optique comportant au moins un réseau optique (2) non linéaire obtenu par un procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, au moins un des matériaux d'un des réseaux (1, 2) non linéaires est du phosphure d'indium (InP) ou du phosphure de gallium (GaP) ou de l'arséniure d'indium (InAs) ou de l'antimoniure d'indium (InSb).



1/6

**FIG.1**

2/6



3/6

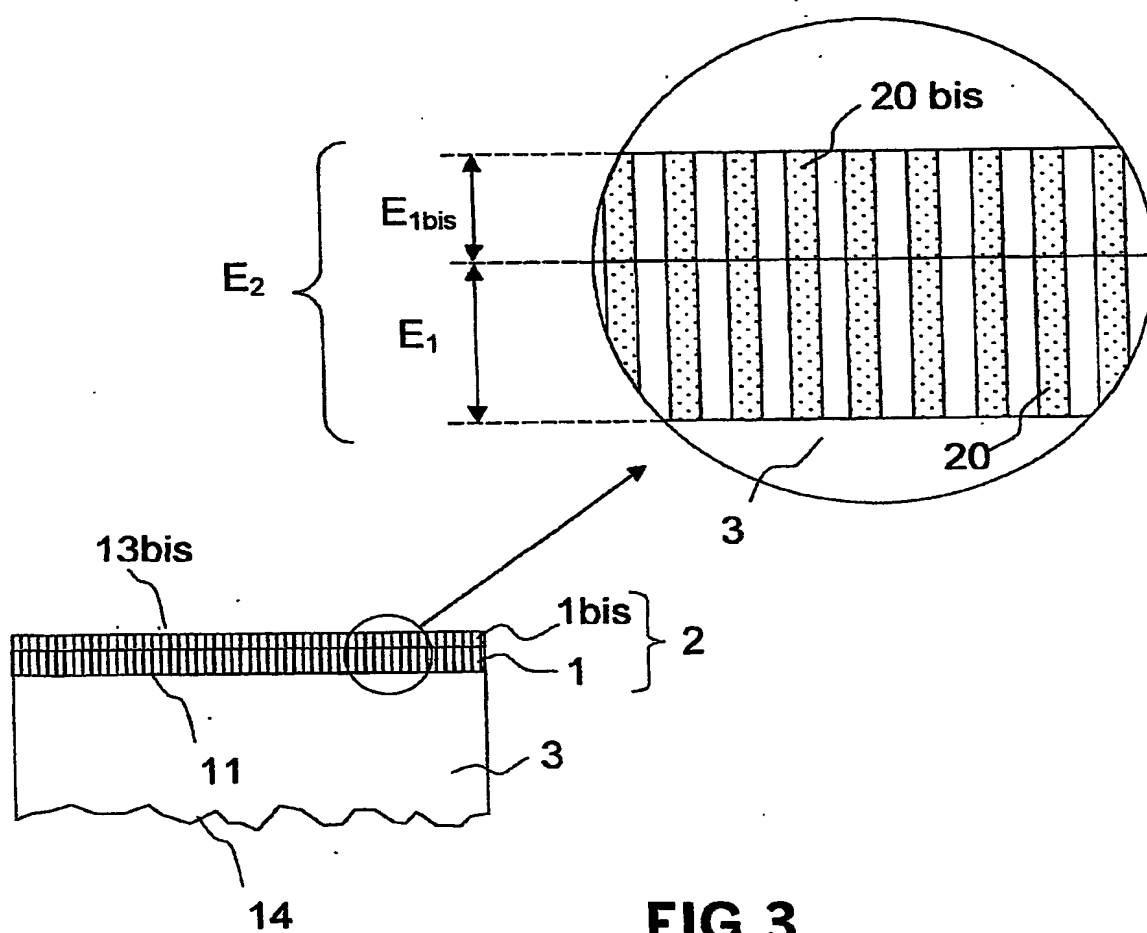


FIG.3

4/6

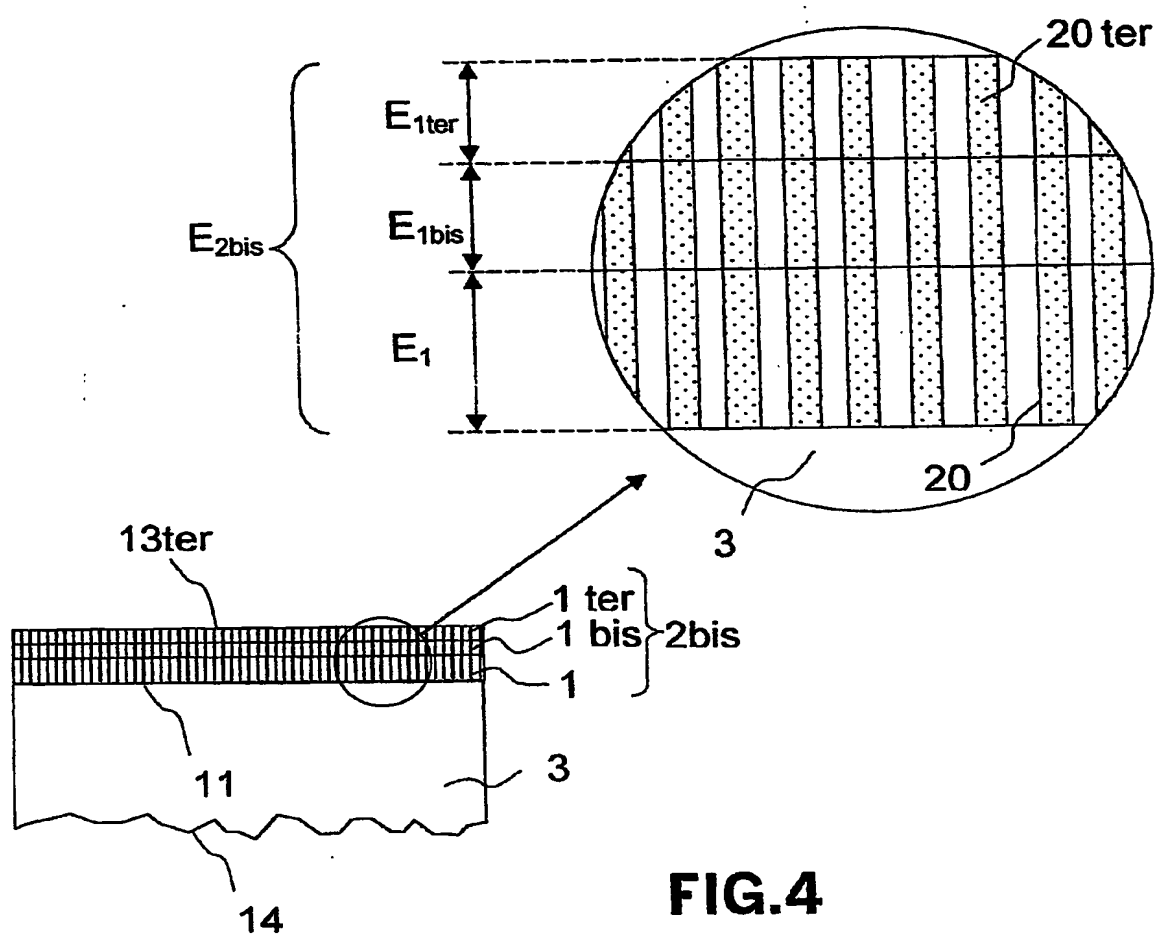


FIG. 4

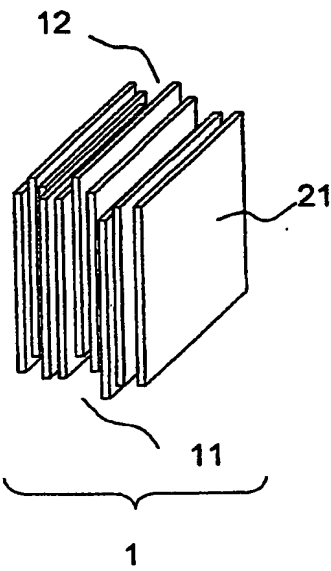


FIG. 5a

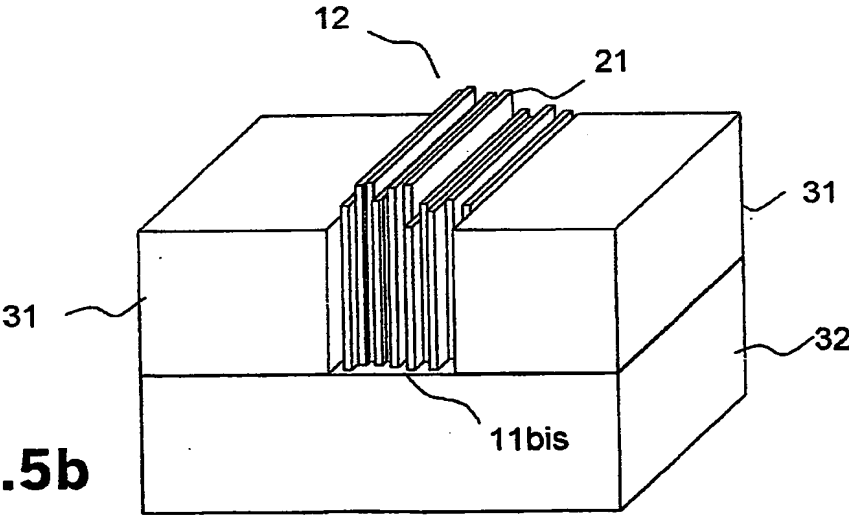
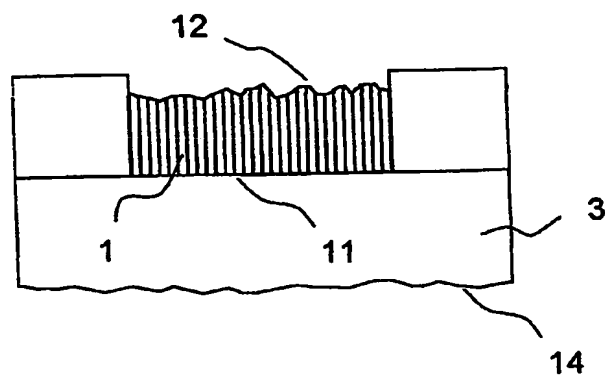


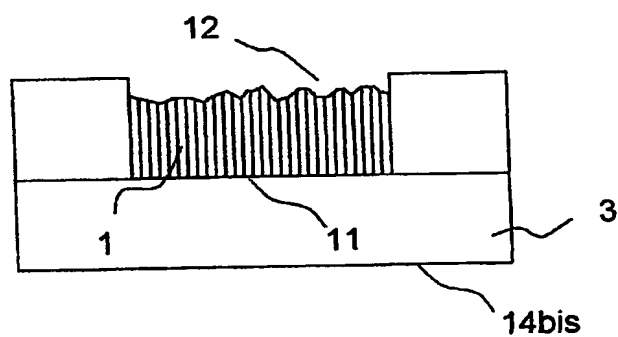
FIG. 5b

6/6

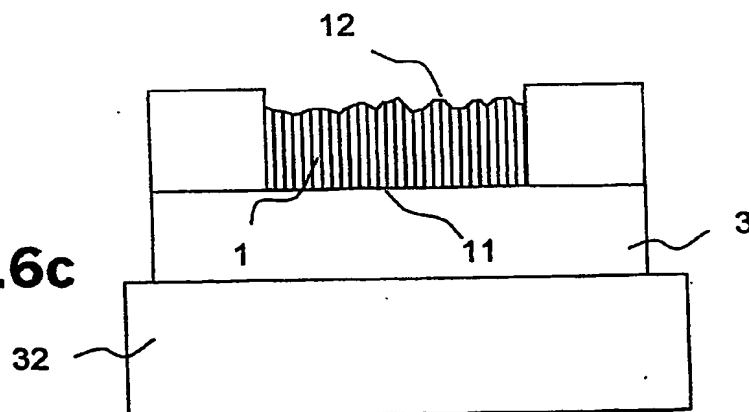
**FIG.6a**



**FIG.6b**



**FIG.6c**



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
17 juin 2004 (17.06.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/051360 A3**(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : G02F 1/35,  
1/377, C07D 487/10(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2003/050882(22) Date de dépôt international :  
24 novembre 2003 (24.11.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02 15075 29 novembre 2002 (29.11.2002) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US)  
: THALES [FR/FR]; 45, rue de Villiers, F-92200  
Neuilly-Sur-Seine (FR).

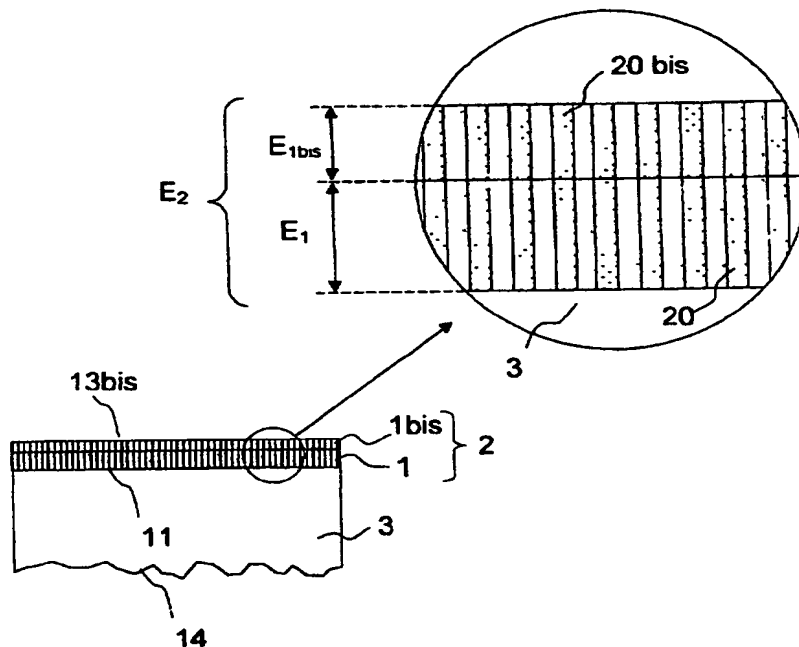
(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GRISARD,  
Arnaud [FR/FR]; Thales Intellectual Property, 31-33, av-  
enue Aristide Briand, F-94117 Arcueil (FR). LALLIER,  
Eric [FR/FR]; Thales Intellectual Property, 31-33, avenue  
Aristide Briand, F-94117 Arcueil (FR).(74) Mandataires : ESSELIN, Sophie etc.; Thales Intellectual  
Property, 31-33, avenue Aristide Briand, F-94117 Arcueil  
Cedex (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD OF PRODUCING THICK NON-LINEAR OPTICAL GRATINGS

(54) Titre : PROCEDE DE REALISATION DE RESEAUX OPTIQUES NON LINEAIRES EPAIS



BIS: a

(57) Abstract: The invention relates to non-linear optical gratings with a large thickness, which are used in the fields of power lasers or high-throughput telecommunications. The production of thick gratings poses significant technological problems. The inventive method can be used to obtain a good-quality nonlinear optical grating over a large thickness or to produce waveguides without significant attenuations. The method is particularly suitable for gratings based on semiconductor materials such as GaAs, which offer enormous technical advantages. The crux of the invention is to prepare the surface (12) of a first grating with a small thickness (1), such that at least one layer (1a) of a nonlinear material can be deposited thereon by means of epitaxy, the deposited layer preserving the structural properties of the first grating. In this way, the initial deposit combined with the successive layers form the final thick grating (2).

(57) Abrégé : Le domaine de l'invention est celui des réseaux optiques non linéaires d'épaisseur importante, utilisés notamment dans les domaines des lasers de puissance ou des télécommunications à haut débit. La réalisation de réseaux de grande épaisseur pose des problèmes technologiques majeurs. Le procédé proposé par l'invention permet, soit

[Suite sur la page suivante]



(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale:

19 août 2004

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

d'obtenir un réseau optique non linéaire de bonne qualité sur des épaisseurs importantes, soit de réaliser des guides d'onde sans atténuations importantes. Ce procédé s'applique tout particulièrement aux réseaux à base de matériaux semi-conducteurs comme l'AsGa qui présentent de grands avantages techniques. Le coeur de l'invention est de préparer la surface (12) d'un premier réseau d'épaisseur faible (1) de façon que l'on puisse déposer sur cette surface au moins une couche (1 bis) de matériau non linéaire par épitaxie, la couche déposée conservant les propriétés de structure du premier réseau, l'ensemble du dépôt initial et des couches successives constituant le réseau épais final (2).



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

EP 03/50882

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G02F1/35 G02F1/377 C07D487/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ANGELL M J ET AL: "GROWTH OF ALTERNATING /-ORIENTED II-VI REGIONS OF QUASI-PHASE-MATCHED NONLINEAR OPTICAL DEVICES ON GAAS SUBSTRATES" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, US, vol. 64, no. 23, 6 June 1994 (1994-06-06), pages 3107-3109, XP000449591 ISSN: 0003-6951	1,4-6, 11,12
Y	the whole document --- -/--	13



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 May 2004

Date of mailing of the international search report

03/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Noirard, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/50882

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>BECOUARN L ET AL: "Second harmonic generation of CO2laser using thick quasi-phase-matched GaAs layer grown by hydride vapour phase epitaxy" ELECTRONICS LETTERS, IEE STEVENAGE, GB, vol. 34, no. 25, 10 December 1998 (1998-12-10), pages 2409-2410, XP006010702 ISSN: 0013-5194 cited in the application</p>	1,9
Y	<p>the whole document</p>	13
A	<p>----- EYRES L A ET AL: "ALL-EPITAXIAL FABRICATION OF THICK, ORIENTATION-PATTERNED GAAS FILMS FOR NONLINEAR OPTICAL FREQUENCY CONVERSION" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 79, no. 7, 13 August 2001 (2001-08-13), pages 904-906, XP001082319 ISSN: 0003-6951 cited in the application the whole document</p>	1
Y	<p>----- FR 2 704 953 A (THOMSON CSF) 10 November 1994 (1994-11-10) page 4, line 21-29 -----</p>	13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/50882

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
FR 2704953	A	10-11-1994	FR	2704953 A1	10-11-1994

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
T/EP 03/50882

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 G02F1/35 G02F1/377 C07D487/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 G02F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	ANGELL M J ET AL: "GROWTH OF ALTERNATING /-ORIENTED II-VI REGIONS OF QUASI-PHASE-MATCHED NONLINEAR OPTICAL DEVICES ON GAAS SUBSTRATES" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 64, no. 23, 6 juin 1994 (1994-06-06), pages 3107-3109, XP000449591 ISSN: 0003-6951	1, 4-6, 11, 12
Y	le document en entier ----- -/--	13

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 mai 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/06/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Noirard, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/EP 03/50882

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>BECOUARN L ET AL: "Second harmonic generation of CO<sub>2</sub> laser using thick quasi-phase-matched GaAs layer grown by hydride vapour phase epitaxy"</p> <p>ELECTRONICS LETTERS, IEE STEVENAGE, GB, vol. 34, no. 25, 10 décembre 1998 (1998-12-10), pages 2409-2410, XP006010702</p> <p>ISSN: 0013-5194</p> <p>cité dans la demande</p>	1,9
Y	<p>le document en entier</p> <p style="text-align: center;">----</p>	13
A	<p>EYRES L A ET AL: "ALL-EPITAXIAL FABRICATION OF THICK, ORIENTATION-PATTERNED GAAS FILMS FOR NONLINEAR OPTICAL FREQUENCY CONVERSION"</p> <p>APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 79, no. 7, 13 août 2001 (2001-08-13), pages 904-906, XP001082319</p> <p>ISSN: 0003-6951</p> <p>cité dans la demande</p> <p>le document en entier</p> <p style="text-align: center;">----</p>	1
Y	<p>FR 2 704 953 A (THOMSON CSF)</p> <p>10 novembre 1994 (1994-11-10)</p> <p>page 4, ligne 21-29</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	13

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Requête internationale No

PCT/EP 03/50882

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2704953	A	10-11-1994	FR	2704953 A1		10-11-1994